

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2000-178759
(P2000-178759A)

(43) 公開日 平成12年6月27日 (2000.6.27)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード* (参考)
C 2 3 C 22/30		C 2 3 C 22/30	4 D 0 7 5
C 0 9 D 5/08		C 0 9 D 5/08	4 J 0 3 8
7/12		7/12	Z 4 K 0 2 6
C 2 3 C 22/28		C 2 3 C 22/28	
22/43		22/43	
審査請求 未請求 請求項の数 6 F D (全 10 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願平10-366115

(22) 出願日 平成10年12月8日 (1998.12.8)

(71) 出願人 000229597

日本パーカライジング株式会社
東京都中央区日本橋1丁目15番1号

(72) 発明者 河上 克之

東京都中央区日本橋1丁目15番1号 日本
パーカライジング株式会社内

(72) 発明者 水野 賢輔

東京都中央区日本橋1丁目15番1号 日本
パーカライジング株式会社内

(74) 代理人 100093252

弁理士 山本 忠

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 金属材料用水系表面処理組成物

(57) 【要約】

【課題】 優れた耐傷付き性、密着性、耐食性が得られる金属材料用水系表面処理組成物を提供する。

【解決手段】 3価クロム化合物ゾルと、6価クロムイオンと、水性樹脂エマルジョンと、防錆顔料とを必須成分として含有し、pHが2.5～12であることを特徴とする金属材料用水系表面処理組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 3価クロム化合物ゾルと、6価クロムイオンと、水性樹脂エマルジョンと、防錆顔料とを必須成分として含有し、pHが2.5～12であることを特徴とする金属材料用水系表面処理組成物。

【請求項2】 全クロム／樹脂エマルジョンの固形分重量比が1/20～1/2、3価クロム化合物ゾル／防錆顔料の固形分重量比が1/5～10/1の範囲にあることを特徴とする請求項1記載の金属材料用水系表面処理組成物。

【請求項3】 前記防錆顔料が

(a) クロム酸塩系防錆顔料：ストロンチウムクロメート、ジニクロメート、カルシウムクロメート、バリウムクロメートのクロム酸塩系防錆顔料、及びクロム酸鉛系防錆顔料

(b) 非クロム酸塩系防錆顔料：りん酸塩系防錆顔料、モリブデン酸塩系防錆顔料、リンモリブデン酸塩系防錆顔料、シアナミド亜鉛カルシウム系の防錆顔料、

(a) 及び (b) 群から選ばれる少なくとも1種である請求項1に記載の金属材料用水系表面処理組成物。

【請求項4】 更に、シリカゾル、アルミナゾル、チタニアゾル、ジルコニアゾル、酸化アンチモンゾル、酸化スズゾル、及び酸化鉄ゾルから選ばれる少なくとも1種を含有する、請求項1に記載の金属材料用水系表面処理組成物。

【請求項5】 前記水系樹脂エマルジョンの樹脂がウレタン系樹脂、エポキシ系樹脂、アクリル系樹脂、ポリエステル系樹脂、アルキッド系樹脂、フッ素系樹脂、及びポリオレフィン系樹脂から選ばれる少なくとも1種である、請求項1に記載の金属材料用水系表面処理組成物。

【請求項6】 3価クロム化合物ゾルと6価クロムイオンの混合比が $\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}^{6+}$ の重量比で2/8～9/1の範囲にある請求項1記載の金属材料用水系表面処理組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は金属材料用水系表面処理組成物に関するものである。更に詳しく述べるならば、本発明は金属材料表面に下地処理を施さずに直接塗装し、次いで意匠用の上塗り塗装をすることによって、優れた耐傷付き性、密着性、耐食性が得られる金属材料用水系表面処理組成物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】最近では、冷延鋼板、亜鉛めっき鋼板（電気亜鉛めっき鋼板、Zn-Niめっき鋼板、溶融亜鉛めっき鋼板、溶融亜鉛-アルミ系合金めっき鋼板、溶融亜鉛-鉄合金めっき鋼板等）、アルミニウム系めっき鋼板、アルミニウム板材、及びステンレス鋼板等の鋼板に鋼板メーカーで塗装まで施した塗装鋼板（プレコートメタル：PCM）の需要が高まってきている。これは、

従来塗装鋼板は壁材や屋根材といった建材分野で多く使用されていたが、最終製造メーカーにおける経済性（省スペース、省エネルギー化、生産性の向上等）、環境保全（自社内塗装の廃止）、品質管理（安定した性能、意匠性）といった面でのメリットから、従来ポストコートであった家電、機器の分野でも多く使用されるようになったためである。

【0003】また、塗装鋼板では通常、塗装の下地処理としてリン酸塩処理やクロメート処理などの下地処理を施してから、塗装（プライマー塗装、上塗り塗装）がなされている。従来から塗装下地として広く用いられてきたリン酸塩処理はリン酸亜鉛やリン酸鉄といったリン酸塩の結晶を鋼板表面に析出させる方法であり、この結晶により、鋼板表面を粗くし接着面積を広くすることによって、その上に塗布される塗料や乾燥皮膜との密着性を向上させるものである。しかし、リン酸塩皮膜は無機結晶質の皮膜であるため脆く、折り曲げ加工時にクラックが発生し難いので、鋼板と塗膜の中間に位置するリン酸塩皮膜にせん断応力が集中しやすくなる。このため、リン酸塩皮膜の凝集破壊が発生し、塗膜剥離を起こし易くなるという問題がある。また、鋼板表面との反応によりリン酸塩の結晶を析出させるため、素材によって処理条件を変える必要がある。さらに、処理工程が煩雑であり、リン酸塩処理槽でスラッジが発生するといった問題もある。

【0004】次に、クロメート処理としては、クロメート処理後に、水洗工程を必要とする反応型クロメート処理と、クロメート処理液を塗布乾燥するだけの塗布型クロメート処理がある。最近では処理工程の簡略化、省資源、低コスト、皮膜中に6価クロムイオンが多く含まれるため耐食性が優れるといったメリットにより塗布型クロメート処理が主流になってきている。クロメート処理はリン酸塩処理と比較して皮膜量が少なくよいため、折り曲げ加工時における密着性は良好であるが、耐傷付き性や端部耐食性が期待する品質にまで達していないという欠点がある。

【0005】一方、家電、自動車、建材を中心に、製品を加工した後に塗料を塗布する工程を省略することを目的としたプレコート鋼板の需要が近年増えてきた。現在塗装鋼板は、密着性と耐食性を与えるプライマーコート（下塗り）と、耐候性と意匠性を与えるトップコートのいわゆる2コート（2ペーク）の塗装を施したものが主流である。これは、役目を分担すると同時に、重ね塗りによりピンホール等が減少し、耐食性が高まるためである。この鋼板には加工性と耐食性が必要であり、それらの性能を向上させることを目的としたプレコート用塗料組成物も色々と提案されている。例えば、特公昭52-44569号公報に開示の塗料組成物はエポキシ樹脂等をベースとし、防錆顔料と滑材を含有した塗料であり、塗膜の加工性が改良されたものである。しかし、安定し

た塗膜の傷付き性、密着性、耐食性を付与するために、化成処理（リン酸塩処理、またはクロメート処理）を必須としている。

【0006】また、特開昭62-225569号公報や特公平7-91508号公報では、耐傷付き性、塗膜密着性、塗膜耐食性を向上させ、尚かつ化成処理を省略しうる金属素材用プライマー組成物が提案されている。特開昭62-225569号公報の発明は、数平均分子量6000～12000の1級OH基を有するウレタン化エポキシエステル樹脂あるいは該樹脂と該樹脂の40重量%にレゾール型フェノール樹脂とからなるバインダー樹脂25～70重量%とクロム酸塩防錆顔料25～50重量%とpH調整顔料0～15重量%とポリエチレンワックス1～10重量%を含むものである。特公平7-91508号公報の発明は1級ヒドロキシル基を有するウレタン化エポキシエステル25～69重量%クロム酸塩防錆顔料25～50重量%、ポリエチレンワックス1～10重量%、メタホウ酸バリウム、リン酸カルシウム等のpH調整顔料5～15重量%からなるものである。しかし、いずれの場合も化成処理を省略した金属材料用プライマーでは、市場の要求品質を満たすことはできていない。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明は冷延鋼板、亜鉛めっき鋼板（電気亜鉛めっき鋼板、Zn-Niめっき鋼板、溶融亜鉛めっき鋼板、溶融亜鉛-アルミ系合金めっき鋼板、溶融亜鉛-鉄合金めっき鋼板等）、アルミニウム系めっき鋼板、アルミニウム合金板材等の金属材料表面に本発明の金属材料用水系表面処理組成物を塗装し、次いで上塗り塗装を施すことにより、優れた密着性、耐コインスクラッチ性、耐食性を付与することを目的とする。即ち、本発明は塗膜の密着性、耐コインスクラッチ性、耐食性を向上させるための下地処理のできる金属材料用水系表面処理組成物を提供することを目的とするものである。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明者等は前記従来技術の抱える問題点を解決するための手段について鋭意検討した結果、特定組成のクロメート処理液を鋼板表面に塗布して皮膜を形成させればよいことを新たに見だし、本発明を完成するに至った。

【0009】即ち、本発明は3価クロム化合物ゾルと、6価クロムイオンと、水性樹脂エマルジョンと、防錆顔料とを必須成分として含有し、pHが2.5～12であることを特徴とする金属材料用水系表面処理組成物を提供する。

【0010】本発明の水系表面処理組成物は、全クロム/樹脂エマルジョンの固形分重量比が1/20～1/2、3価クロム化合物ゾル/防錆顔料の固形分重量比が1/5～10/1の範囲にあることが好ましい。

【0011】本発明の水系表面処理組成物は、さらに、前記防錆顔料が

(a)クロム酸塩系防錆顔料：ストロンチウムクロメート、ジンククロメート、カルシウムクロメート、バリウムクロメートのクロム酸塩系防錆顔料、及びクロム酸鉛系防錆顔料

(b)非クロム酸塩系防錆顔料：りん酸塩系防錆顔料、モリブデン酸塩系防錆顔料、リンモリブデン酸塩系防錆顔料、シアナミド亜鉛カルシウム系の防錆顔料、

(a)及び(b)群から選ばれる少なくとも1種を含有することが好ましい。

【0012】本発明の水系表面処理組成物は、さらに、シリカゾル、アルミナゾル、チタニアゾル、ジルコニアゾル、酸化アンチモンゾル、酸化スズゾル、及び酸化鉄ゾルから選ばれる少なくとも1種を含有することが好ましい。

【0013】前記水系樹脂エマルジョンがウレタン系樹脂、エポキシ系樹脂、アクリル系樹脂、ポリエステル系樹脂、アルキッド系樹脂、フッ素系樹脂、及びポリオレフィン系樹脂から選ばれる少なくとも1種であることが好ましい。

【0014】本発明に関わる金属素材用水系表面処理組成物は下地処理を省略しても塗装後の諸性能（密着性、スクラッチ性、耐食性）が優れた塗装板を提供することを特徴とするものである。

【0015】以下に本発明の構成を詳述する。本発明が対象とする鋼板は、冷延鋼板、亜鉛めっき鋼板（電気亜鉛めっき鋼板、Zn-Niめっき鋼板、溶融亜鉛めっき鋼板、溶融亜鉛-アルミ系合金めっき鋼板、溶融亜鉛-鉄合金鋼板等）、アルミニウムめっき鋼板、アルミニウム鋼板、ステンレス鋼板などが挙げられるが、特にこれらに限定されるものではない。

【0016】本発明の水系表面処理組成物は3価クロム化合物ゾルと、6価クロムイオンと、水性樹脂エマルジョンと、防錆顔料とを必須成分として含有し、pHが2.5～12の水分散液である。3価クロム化合物ゾルと6価クロムイオンの混合比に限定はないが、3価クロム化合物ゾルと6価クロムイオンは $\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}^{6+}$ の重量比で2/8～9/1のものが好ましく、3/7～8/2がより好ましい。この重量比が2/8未満ではクロメート皮膜の骨格を担う3価クロムが少なくなるので密着性が劣り、9/1を超えると6価クロムイオンが少ないために十分な耐食性が得られない。

【0017】尚、本発明のクロメート処理液に使用する3価クロム化合物ゾルの種類は特に限定はないが、例えば、クロミアゾルと称される酸化クロムもしくは水酸化クロムのゾルを使用することもでき、0.005～1.0 μm の粒子径を有するコロイドであることが好ましい。前記3価クロム化合物ゾルは、クロム酸により水中に安定して分散するが、その他の安定剤として、リン

酸、フッ酸、珪フッ化水素酸、ホウフッ化水素酸、チタンフッ化水素酸、及びジルコニウムフッ化水素酸等の無機酸類、ギ酸、酢酸、クエン酸、酒石酸、リンゴ酸、アクリル酸、メタアクリル酸、及びマレイン酸等の有機酸類、アクリル酸、メタアクリル酸、及びマレイン酸等のビニル重合性を有するカルボン酸類の単独重合体、もしくはこれらの共重合体等の群から選ばれた少なくとも1種を用いることができる。より好ましい形態としては、先に本発明者らが出願した特開平6-158345号公報及び特開平7-247121号公報に記載した3価クロム化合物ゾルを用いることができる。尚、6価クロムイオンは例えば無水クロム酸、重クロム酸、これらの塩などから供給することができる。

【0018】本発明の水系表面処理組成物は、プライマーとして鋼板表面に塗布乾燥した時の金属クロム換算での付着量が0.005~0.5 g/m²であることが好ましい。この付着量は0.005 g/m²未満では耐食性が不十分であり、0.5 g/m²を超えると、効果が飽和し経済的に不利であり、また皮膜が厚くなるため、加工部密着性を低下させる場合がある。

【0019】本発明の水系表面処理組成物には、水性樹脂エマルジョンが添加されている。水性樹脂エマルジョンの樹脂系としてはウレタン系樹脂、エポキシ系樹脂、アクリル系樹脂、ポリエステル系樹脂、アルキッド系樹脂、フッ素系樹脂、及びポリオレフィン系樹脂等が挙げられ、使用場所の要求性能や塗装方法、上塗り塗装樹脂系の種類に応じて適宜選択する。さらに、本発明の水系表面処理組成物中にエポキシ基及び活性水素を有するアミノ基を持つシランカップリング剤を添加すると密着性がより向上するので好ましい。

【0020】前記水性樹脂は本発明の水系表面処理組成物に添加して使用するが、添加量としては、全クロム/樹脂エマルジョンの固形分重量比1/20~1/2となるように添加することが好ましい。全クロム/樹脂エマルジョンの固形分重量比が1/20未満であると、密着性向上効果が得られ難い。一方、1/2を超えると皮膜の形成が難しい。

【0021】本発明の水系表面処理組成物のpHは2.5~12の範囲が好ましく、3.0~10がより好ましい。pHが2.5未満では3価クロム化合物ゾルが溶解してしまう場合があるので好ましくない。一方、pHが12を超えると、分散安定のために添加したアルカリ性成分の無駄な消費を招くため好ましくない。尚、pHを調整する酸としては特に限定するものではないが、前記分散安定剤が挙げられる。また、pH調整に用いる塩基性化合物としては特に限定するものではないが、揮発性を有するものが好ましい。尚、Na、K等のアルカリ金属塩は二次密着性を低下させるため使用するの好ましくない。

【0022】本発明の水系表面処理組成物に更に防錆顔

料を添加して使用するが、添加量として3価クロム化合物ゾル/防錆顔料の固形分重量比が金属クロム換算で1/5~10/1で有ることが好ましい。

【0023】また、本発明の水系表面処理組成物中の防錆顔料としては、

(a)クロム酸塩系防錆顔料：ストロンチウムクロメート、ジンククロメート、カルシウムクロメート、バリウムクロメート等のクロム酸塩系防錆顔料、及び塩基性クロム酸鉛及び塩基性珪クロム酸鉛等のクロム酸鉛系防錆顔料、

(b)非クロム酸塩系防錆顔料：リン酸亜鉛及びリン酸カルシウム等のリン酸塩系防錆顔料、モリブデン酸亜鉛及びモリブデン酸カルシウム等のモリブデン酸塩系防錆顔料、及びリンモリブデン酸アルミニウム等のリンモリブデン酸塩系防錆顔料、及びシアナミド亜鉛カルシウム系の防錆顔料、

(a)及び(b)群から選ばれる少なくとも1種を含有することが好ましい。これらの防錆顔料の添加によって、加工部、及び傷付き部の耐食性を向上することができる。3価クロム化合物ゾル/防錆顔料の固形分重量比が金属クロム換算で1/5未満であると十分な密着性が得られず、10/1を越えると傷付き部の耐食性や耐傷付き性に十分な効果が得られない。これら顔料は所定のクロメート皮膜を形成した時の皮膜量が、0.02~5 g/m²となるように添加する。この皮膜量が0.02 g/m²未満であると十分な耐食性向上効果が得られず、逆に5 g/m²を超えると効果は飽和し、経済的に不利であり、また皮膜が厚くなるため、加工部の密着性が低下する場合がある。

【0024】本発明の水系表面処理組成物に、更にシリカゾル、アルミナゾル、チタニアゾル、ジルコニアゾル、酸化アンチモンゾル、酸化スズゾル、及び酸化鉄ゾルから選ばれる少なくとも1種を含有することが好ましい。特にコロイダルシリカ、フュームドシリカと称されるシリカゾルが安価で入手しやすく、耐食性向上効果も大きいのでより好ましい。これら微粒子状の無機酸化物、水酸化物の添加により、密着性と耐食性が向上する。これらのゾルは、所定のクロメート皮膜を形成した時、ゾルのみの皮膜量が0.01~1 g/m²となるように添加することが好ましい。その皮膜量が0.01 g/m²未満では密着性向上効果が得られ難く、一方、1 g/m²を超えると、その効果は飽和し、経済的に不利であるし、皮膜が厚くなるため、加工部での密着性を低下させる場合がある。

【0025】また、本発明の表面処理組成物には、塗装条件を向上させる目的で増粘剤、粘度調整剤、消泡剤、その他の添加剤を添加してもさしつかえない。

【0026】次に、本発明の水系表面処理組成物の塗布方法について説明する。前述の水系表面処理組成物を鋼板表面上に塗布し、この塗布層を乾燥する。塗布方法に

は何等制限もなく、通常知られている浸漬、スプレーコート、ロールコート、またはシャワー等の任意の方法が適用できる。

【0027】また、塗布液層の乾燥方法、乾燥条件にも特に制限はなく、熱風、高周波誘導加熱等、適宜の乾燥方法を用いることができる。また、加熱温度、加熱時間についても特に制限はなく、鋼板の種類、用途、生産性、経済性に応じた乾燥条件が選択できる。

【0028】一般に、塗布型クロメート処理に先立って、表面調整処理（Ni、Co、Fe等の金属イオンを含む処理液で鋼板表面を処理し、鋼板表面に前記金属を置換析出させる処理）を行うことにより、クロメート処理後に塗装した場合、塗膜の密着性が向上することが知られている。本発明においても、この表面調整処理を適応することができる。

【0029】本発明の水系表面処理組成物を塗布すると、優れた密着性と耐食性が付与される理由は明確ではないが、本発明者らは以下のように推測している。

【0030】本発明の最大の特徴は3価クロム化合物ゾルの使用によって、水系表面処理組成物のpHを2.5～1.2とすることにある。通常クロメート処理液はpHが1前後と低く、その液中で3価クロムはカチオンとして溶存している。これを塩基性化合物等でpHを高めると、3価のクロムは溶存できなくなり、水酸化クロムやクロム酸クロム等のゲルとなりクロメート処理液としての使用は困難となる。しかし、本発明のように3価クロム化合物ゾルを使用することによってpHをアルカリ側まで高めることが可能となった。本発明のようなpHの高い水系表面処理組成物を使用して得られるクロメート皮膜は、水酸基（-OH）を多く含んだ形態となり易く、そのため、上塗り塗料中の官能基と水素結合する割合が増加し、より優れた密着性が得られ、さらに3価クロム化合物ゾルは0.005～1.0μmの粒子径を有すコロイドであるため、クロメート皮膜を形成したときには、皮膜表面を粗くし、接着面積が大きくなる効果もあると考えられる。一方、クロメート皮膜の耐食性に関しては6価クロムイオンによる自己補修性が主と考えられている。塗装鋼板の上塗り塗装の焼き付けに金属板を150～250℃程度に加熱する必要があり、クロメート皮膜もこの温度に曝されることになる。クロメート皮膜の乾燥温度による影響を調査した須田らの研究（表面技術協会、Vol. 44, No 10, PP 841～847, 1993）によって、クロメート皮膜は120℃以上の高温下に曝されると脱水縮合し、6価クロムの溶出性が抑制され、更に高温下では6価クロムから3価クロムへの脱水還元が起こることが知られている。つまり、クロメート皮膜は加熱下で、構造変化（3価クロムを骨格として高分子化）を起こすのである。しかし、本発明の水系表面処理組成物はクロメート皮膜の骨格となる3価クロムを、ある程度まで高分子化したゾルとして与え

ているため、熱的挙動が少ない（熱による皮膜構造変化が少ない）と考えられ、6価クロムの溶出が抑制され難く、樹脂接着の加熱後でも6価クロムイオンによる自己補修作用が発揮され、耐食性が優れるものと考えられる。また、熱による皮膜の構造変化が少ないことは、密着性に対しても有効と思われる。更に、本発明の水系表面処理組成物はpHが高いため、水性樹脂エマルション、各種無機化合物ゾル、各種防錆顔料が容易かつ安定して添加することができ、これらにより、更に密着性や耐食性を向上できるのである。

【0031】

【実施例】下記実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例により何等限定されるものではない。

【0032】（1）クロメート液の調整方法

表1に示した組成を有するクロメート液Aは、無水クロム酸100g、リン酸52gを純水500gに溶解し、メタノールを加えてクロム酸の一部を還元し、3価クロムイオン／6価クロムイオンの重量比が1／1となるようにした後、純水を加え全重量が1kgとなるように調整した。また、表1のB～Dはそれぞれクロメート液Aと同様の手順により表1に示した組成となるように調整した。

【0033】（2）3価クロム化合物ゾルを含むクロメート液の調整方法

クロメート液I

クロメート液A500gに尿素15gを溶解し、純水を加え全重量を800gとした。ついで、容量1Lのオートクレープに封入し、150℃で2時間保持し、冷却後、ガラスビーカーに移し、純水を加えて全重量を1kgとした。これにより、クロム酸とリン酸により安定に分散された3価クロム化合物ゾルを含むクロメート液1を調整した。この時のpHは6.2、3価クロム化合物ゾルの粒子径は0.3μmであった。

クロメート液II

クロメート液Bを用いてクロメート液Iと同様の方法でクロメート液IIを調整した。この時のpHは6.0であり、3価クロム化合物ゾルの粒子径は0.25μmであった。

クロメート液III

クロメート液C500gに尿素20gを溶解し、純水を200g加え、加熱、攪拌しながら80～90℃を保持した。冷却後、純水を加えて全重量を1Lとした。次いで、市販の湿式粉碎機により、3価クロム化合物ゾルを粉碎し、粒径0.05μm、pH3.6のクロメート液IIIを調整した。

クロメート液IV

クロメート液D500gを容量1Lのオートクレープに封入し、150℃で2時間保持し、冷却後、ガラスビーカーに移し、アンモニア水によりpHを4.0に調整

後、純水を加えて全量を1Lとし、クロメート液IVを調整した。以上のクロメート液I~IV、およびA~Dを用いて、表2に示す実施例1~10、および比較例1~7のクロメート処理液を調整した。尚、pH調整にはアンモニア水を用いた。

【0034】実施例1~12、比較例1~12

(3) クロメート板の作製

市販の電気亜鉛めっき銅板(EG)、溶融亜鉛めっき銅板(GI)、合金化亜鉛めっき銅板(GA)、5%アルミニウム含有溶融亜鉛めっき銅板(GF)、5.5%アルミニウム含有溶融亜鉛めっき銅板(GL)、アルミ板を供試材(全ての板厚さ0.6mm)として使用した。この供試材をアルカリ脱脂(日本パーカライジング(株)製、商標:ファインクリーナー4336、濃度20g/L、脱脂剤温度60℃、脱脂時間=10秒、脱脂方法=スプレー)し、水洗後、水切り乾燥した。更にその後、塗装密着性、耐黒変性を改善させる場合には、表面調整(日本パーカライジング(株)製、商標:プレパレン4015、濃度100g/L表調温度60℃、表調時間=10秒、表調方法=スプレー)を行った。次いで表2に示した各種水系表面処理組成物(実施例1~12、比較例7~8)をバーコーターを用いて表2に示したCr付着量になるように塗布し、到達板温が80℃となるように、5秒間乾燥して、処理板を作製した。尚、Cr付着量は蛍光X線装置により確認を行った。また、比較例1*

5点:剥離無し

4点:極々僅かに剥離有り(剥離面積10%未満)

3点:極々僅かに剥離有り(剥離面積10%以上~50%未満)

2点:僅かに剥離有り(剥離面積50%以上~80%未満)

1点:完全に剥離有り(剥離面積80%以上)

(ロ) コインスクラッチ性試験:10円玉硬貨を各供試試験板に対して45度の角度に設置し、塗膜を一定の荷重、速度でこすった。その後の塗膜の傷付き性を判定す※

5点:プライマーのみ露出

4点:素地の露出が極々僅か(10%未満)

3点:素地の露出が僅か(10%以上~50%未満)

2点:プライマーが残存している(50%以上~80%未満)

1点:プライマーが完全剥離

(ハ) 塗装板耐食性試験:各供試試験板から70×150mmの試験板を切り出し、試験板の塗膜に素地金属まで達するキズをカッターで入れ、JIS-Z-2371に規定された塩水噴霧試験を480時間実施した。判定はキズ部からの錆幅(mm)を測定した。

【0037】実施例1~12、比較例1~5及び表3から次のことが言える。

①表3から明らかなように、本発明の金属材料用水系表面処理組成物を塗布し処理を行った実施例1~12は密着性が良好で、二次試験においても良好であり、耐コインスクラッチ性、耐食性とも優れた性能を示した。

②それに対して、水性樹脂エマルションを含まない比較★50

*~6及び12(日本パーカライジング(株)製ZM-1300AN)ではロールコーターを用いて、WE T塗布量を調整し、表2に示したCr付着量になるように塗布し、同様に処理し、クロメート処理板を作製した。

【0035】(4) 試験板の作製

(3)で作製した実施例及び比較例の各処理板に市販の上塗り塗料(大日本塗料(株)製、Vニット#500)を塗布し(膜厚17μm)、この塗布板を200℃まで加熱し、直ちに純水で冷却したものを試験板とした。また、比較例12では市販の下塗り塗料(大日本塗料(株)製、Vニット#20)を塗布し(膜厚5.5μm)、さらに上塗り塗料(大日本塗料(株)製、Vニット#500)を塗布し(膜厚17μm)同様に処理した物を比較の試験板とした。

【0036】(5) 確性試験

以下の試験を行い、その結果を表3に示す。

(イ) 塗装板の折り曲げ密着性試験:

1次折り曲げ密着性試験:JIS-G-3312の着色亜鉛鉄板の試験法に準じて、各供試試験板に対し20℃における折り曲げ内側間隔板2枚の2T折り曲げ試験を行った。

2次折り曲げ密着性試験:試験板を沸水中に2時間浸漬した後、1日放置し1次試験と同様に試験した。

尚、テープ剥離後の剥離状態は下記判定基準で評価した。

※。尚、塗膜の傷付き性は下記の判定基準により評価した。

★例1~5は1次、2次ともに密着性が劣り、耐コインスクラッチ性も劣っていた。

③また、防錆顔料を含み水性樹脂エマルションを含まない比較例6は、耐食性が良好であったが、密着性と耐コインスクラッチ性が劣っていた。

④水性エマルションのみの比較例7は1次密着性のみが良好であった。

⑤水性エマルションと防錆顔料のみの比較例8は1次密着性と耐食性は良好であったが、2次密着性、耐コインスクラッチ性が劣った。

⑥比較例9のアルカリ脱脂のみでは十分な密着性、耐食性を得ることはできなかった。

⑦比較例10及び11は樹脂エマルジョンと混合した時に処理液がゲル化してしまい、塗布することが出来ず、試験を行えなかった。

【0038】

【発明の効果】上記の説明から明らかなように、本発明の金属材料用水系表面処理組成物は、化成処理を施さなくても銅板表面に優れた塗膜密着性、耐スクラッチ性及*

*び耐食性を有するクロメート皮膜を効率よく形成させ、密着性と耐スクラッチ性、及び耐食性に優れた化成処理を必要としないカラー銅板を製造することができるので、実用上大きな効果を奏するのである。

【0039】

【表1】

表1 クロメート液成分

成分 \ 記号	A	B	C	D
Cr^{3+}	26.0g	26.0g	15.6g	36.4g
Cr^{6+}	26.0g	26.0g	36.4g	15.6g
$\text{Cr}^{3+} / \text{Cr}^{6+}$	1 / 1	1 / 1	3 / 7	7 / 3
$\text{SiO}_2 / (\text{Cr}^{3+} + \text{Cr}^{6+})$	—	2 / 1	—	—
$\text{PO}_4 / (\text{Cr}^{3+} + \text{Cr}^{6+})$	1 / 1	1 / 1	—	1.5 / 1

SiO_2 : 日産化学㈱、コロイダルシリカ、商品名「スノーテックス0」

【0040】

※ ※【表2】

表2 水系表面処理組成物

No.		表面処理組成物				※2 Cr 付着量 mg/m ²	表面 状態	試験 材料
		カソード液 記号: g/L	水性樹脂 (注1) g/L	防錆顔料 (注2) g/L	pH			
実施例	1	I: 154	750	8.2	6.0	50	無	GF
	2	I: 115	150	12.3	8.0	125	有	GI
	3	I: 58	75	18.4	9.5	125	有	GA
	4	II: 154	113	8.2	6.3	200	有	GF
	5	II: 173	150	6.1	9.0	188	有	GI
	6	II: 58	150	18.4	9.0	125	有	GI
	7	III: 115	375	12.3※1	8.5	50	無	GL
	8	III: 77	129	16.4	9.0	117	有	GI
	9	IV: 115	120	12.3	6.5	125	有	GI
	10	IV: 154	60	8.2	9.0	400	無	AL
	11	IV: 154	90	8.2	9.0	333	有	EG
	12	IV: 115	120	13.4※1	9.0	125	有	GL
比較例	1	A: 480	0	0	1.2	250	無	AL
	2	B: 480	0	0	1.1	250	有	GI
	3	C: 480	0	0	1.0	250	有	GI
	4	D: 480	0	0	1.0	250	有	GI
	5	I: 962	0	0	6.2	250	有	GI
	6	I: 480	0	51	7.0	250	有	GI
	7	—: 0	250	0	樹脂単独		有	GI
	8	—: 0	250	102	9	250	有	GI
	9	—: 0	アルカリ脱脂のみ				有	GI
	10	A: 231	150	0	ゲル化		有	—
	11	B: 231	150	0	ゲル化		有	—
	12	日本ハートライティング社製ZY-1300AN+プライマー塗布						有

(注1) 水分散型ウレタン系樹脂エマルジョン、不揮発分4.0%

(注2) 無印: ストロンチウムクロメート、粒子径1~2μm

※1: モリブデン酸カルシウム、粒径1~2μm

(注3) ※2: Cr付着量はクロメートのみのCr付着量を示した。

表3 各種性能試験結果

No.		組 成					試 験 結 果			
							塗 膜 密 着 性			耐 食 性 mm
		付 着 量 mg/m ²					折 り 曲 げ 密 着 性		スクラッチ 性	
							一 次	二 次		
実 施 例	1	50	I	2500	0	68	5	4	4	<0.5
	2	125	I	2500	0	512	5	5	5	1.2
	3	125	I	2500	0	1536	3	4	5	2.0
	4	133	II	1500	280	274	4	5	4	<0.5
	5	188	II	2500	263	254	5	5	5	1.8
	6	125	II	5000	175	1526	5	5	5	1.5
	7	50	III	2500	0	204	4	5	4	<0.5
	8	117	III	3000	0	955	5	5	5	1.5
	9	125	IV	2000	0	512	4	5	4	1.0
	10	267	IV	1600	0	545	5	5	5	0
	11	333	IV	3000	0	184	5	5	5	2.0
	12	125	IV	2000	0	512	4	5	5	2.0
比 較 例	1	250	A	0	0	0	1	1	1	9.3
	2	250	B	0	500	0	1	1	1	4.2
	3	250	C	0	0	0	1	1	1	7.2
	4	250	D	0	0	0	1	1	1	10<
	5	250	I	0	0	0	1	2	1	8.4
	6	250	I	0	0	512	1	2	1	4.6
	7	0	—	2500	0	0	4	1	1	10<
	8	0	—	2500	0	1025	4	2	1	5.0
	9	0	—	0	0	0	1	1	1	10<
	10	処理液がゲル化したため塗布不可能								
	11	同上								
	12	2M-1300AN+プライマー					4	3	4	3.5

樹脂と顔料の付着量はクロムと樹脂、顔料との比率より導き出した。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁷

識別記号

F I

ターモート(参考)

)

// B05D 7/24

302

B05D 7/24

302E

(72)発明者 須田 新

東京都中央区日本橋1丁目15番1号 日本
パーカライジング株式会社内

F ターム(参考) 4D075 CA02 CA13 CA33 DB01 DB02
DB05 DB07 EA06 EB13 EB16
EB22 EB33 EB35 EB38 EC15
4J038 CB001 CD091 CG001 DB001
DD001 DG001 HA216 HA246
HA446 JC24 KA08 MA08
MA10 NA03 NA12 PC02
4K026 AA02 AA07 AA09 AA12 AA13
AA22 BA01 BA06 BB06 BB08
BB10 CA13 CA14 CA15 CA19
CA20 CA21 CA23 CA26 CA29
CA37 CA39 CA41 DA15

DERWENT-ACC-NO: 2000-459740
DERWENT-WEEK: 200040
COPYRIGHT 2008 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Aqueous system surface treating compositions for metal materials contain trivalent chromium compound sols, hexavalent chromium ions, aqueous resin emulsions and rust prevention pigment

INVENTOR: KAWAKAMI K ; MIZUNO K ; SUDA A

PATENT-ASSIGNEE:

ASSIGNEE	CODE
NIPPON PARKERIZING CO LTD	H00L

PRIORITY-DATA: 1998JP-366115 (December 8, 1998)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE
<u>JP</u>	June 27,	JA
<u>2000178759</u>	2000	
<u>A</u>		

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DATE	APPL-NO	DESCRIPTOR
JP2000178759A	December 8, 1998	1998JP-366115	

INT-CL-CURRENT:

TYPE	IPC	DATE
CIPP <u>B05 D 7/24</u>		20060101
CIPS <u>C09 D 5/08</u>		20060101
CIPS <u>C09 D 7/12</u>		20060101
CIPS <u>C23 C 22/28</u>		20060101
CIPS <u>C23 C 22/30</u>		20060101
CIPS <u>C23 C 22/43</u>		20060101

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 2000178759 A
BASIC-ABSTRACT:

NOVELTY - An aqueous system surface treating composition contains a trivalent Cr compound sol, hexavalent chromium ions, aqueous resin emulsion, and rust prevention pigment as essential components. Its pH value is 2.5-12.

USE - Used as surface treating agent of metals prior to their coating.

ADVANTAGE - This product is able to develop chromate membranes on metal surfaces, the membrane having high binding force to paints, scratch resistance, and corrosion resistance.

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 2000178759 A
EQUIVALENT-ABSTRACTS:

100 g of chromic acid and 52 g of phosphoric acid were dissolved in 500 ml of water, added with methanol such that the weight ratio of (hexavalent Cr ion)/(trivalent Cr ion) was 1/1 and then water added up to 1 kg, of which 500 g was added with 15 g of urea, and water added up to 800 g, placed in an autoclave treated at 150 degreesC for 2 hours, made up to 1 kg to obtain the chromate solution (I). 154 g of the chromate solution (I), 750 g of urethane resin aqueous emulsion, and 8.2 g of Sr-chromate powder particles were mixed and water added up to 1 liter.

TITLE-TERMS: AQUEOUS SYSTEM SURFACE TREAT COMPOSITION METAL MATERIAL CONTAIN TRIVALENT CHROMIUM COMPOUND SOL HEXAVALENT ION RESIN EMULSION RUST PREVENT PIGMENT

DERWENT-CLASS: A82 G02 M14 P42

CPI-CODES: A12-B04; G02-A05E; M14-D03;

SECONDARY-ACC-NO:
Non-CPI Secondary Accession Numbers: 2000-343680